Ueber

Dichlormethylparaconsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

Harry C. Myers

aus Cleveland (Ohio, U. S.)

STRASSBURG

Univ.-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz (Heitz & Mündel)

1891.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542727_0079

Einleitung.

Die durch Ott ausgeführte Condensation von Chloral mit bernsteinsaurem Natrium bot in mehr als einer Hinsicht Interesse. Zunächst erwies sie, dass die von Fittig auf der 58. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Strassburg mit Bestimmtheit ausgesprochene Ansicht — die Condensation der Aldehyde mit zweibasischen Säuren führe immer zu Lactonsäuren — ganz allgemeine Giltigkeit habe. Sie erwies, dass die halogensubstituirten Aldehyde sich ebenso leicht, ja wohl noch besser, mit mehrbasischen Säuren zu condensiren vermögen, als die nicht halogenisirten Aldehyde. Die Reaktion verläuft so glatt, dass man bei genauem Arbeiten beinahe quantitative Ausbeute an Trichlormethylparaconsäure erhält.

Aber auch aus anderen Gründen musste die eben genannte Säure grosses Interesse beanspruchen. Es möge mir gestattet sein, mit einigen Worten auf das Verhalten der von Dumas entdeckten und in den vierziger Jahren so viel besprochenen Trichloressigsäure gegen einige Agentien einzugehen.

Bekanntlich hat gerade diese Dumas'sche Entdeckung der Trichloressigsäure Davy's electrochemische Theorie ins Wanken, ja wohl zu Falle gebracht. Wie aus der Essigsäure mit Chlor die dreifach gechlorte Säure entsteht, so kann man umgekehrt diese, wie Melsens gefunden hat (An. 42, 111) mit Kaliumamalgam wieder in Essigsäure überführen.

Die Trichloressigsäure gibt, wie schon Dumas gefunden, mit Aetzkali Chloroform, Kohlensäure, Ameisensäure und Chlorkalium, von welchen Produkten nur die beiden ersteren primitiv gebildete sind, während die letzteren ihre Entstehung wohl erst der Ein-

wirkung des Alkalis auf Chloroform verdanken. Wird das Aetzkali durch Aetzbaryt ersetzt, so ist das Reaktionsprodukt ausser Chlorbaryum nur kohlensaurer Baryt.

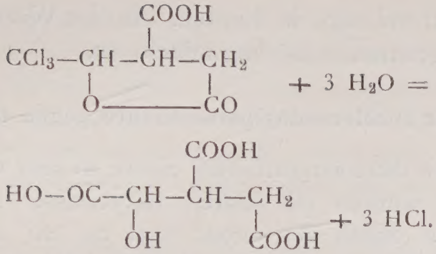
Es gilt nun fast allgemein die Regel, dass in Körpern, welche drei Chloratome an einem Kohlenstoffatome enthalten, beim Behandeln mit Kalilauge oder Barythydrat die Gruppe CCl_3 übergeht in COOH. Ich erinnere nur an die Verwandlung des Chloroforms in Ameisensäure und an die Ueberführung der Trichlormilchsäure in die Tartronsäure.

Es war nun zu erwarten, dass die Trichlormethylparaconsäure einerseits gegen Reductionsmittel und dann auch gegen Alkalien ein ähnliches Verhalten zeige wie die Trichloressigsäure. Mit nascirendem Wasserstoff sollte man zu der Methylparaconsäure gelangen, welche bekanntlich von Michel und Fränkel und auch von Gantter (Inaug.-Dissert. Würzburg, 1878) dargestellt worden ist. Die beiden ersteren erhielten sie durch Condensation von Acetaldehyd mit bernsteinsaurem Natrium, während Gantter sie aus Acetbernsteinsäureester mit Natriumamalgam darstellte.

Bei der ersten Reaktion verringert die leichte Polymerisirbarkeit des Acetaldelhydes die Ausbeute.

Deshalb musste der Gedanke nahe liegen, zu versuchen, die Methylparaconsäure aus der trichlorsubstituirten Säure, die ja so leicht in grösserer Menge beschafft werden kann, durch Reduktion darzustellen.

H. E. Miller, welcher die von Ott angefangenen Untersuchungen fortsetzte, und die Trichlormethylparaconsäure nebst ihren Salzen zum Gegenstand des genauesten Studiums machte, versuchte gleichfalls die vorerwähnte Reduktion durchzuführen. Er führte die Trichlormethylparaconsäure mit reducirenden Agentien in die zweifach gechlorte Säure über und erhielt die beste Ausbeute, wenn er als Reduktionsmittel Zink und Eisessig benutzte. Es gelang ihm aber nicht, das Chlor vollständig zu eliminiren. Er behandelte auch die dreifach gechlorte Säure mit Barythydrat. Hier zeigte die Säure nun vollkommen analoges Verhalten wie oben erwähnte Beispiele; die Gruppe CCl_3 ging glatt in die Carboxylgruppe über, gleichzeitig wurde natürlich die Lactonbindung aufgehoben, und es resultirte die von Miller ausführlich besprochene Isocitronensäure.



Als Miller die von ihm erhaltene bei 142° schmelzende Dichlormethylparaconsäure mit Barytwasser kochte, schied sich „beim Ansäuren mit Salzsäure ein in Wasser sehr schwer löslicher, filzartig aussehender Körper aus.“

Miller war verhindert, diese interessanten Ergebnisse weiter zu verfolgen. Seitens des Herrn Professors Fittig erging daher an mich die Aufforderung, die Dichlormethylsäure einer erschöpfenden Bearbeitung zu unterziehen.

Darstellung der Dichlormethylparaconsäure.

In möglichst wenig concentrirter Essigsäure wird Trichlormethylparaconsäure aufgelöst und auf dem Wasserbade mit Zinkstaub unter Eintragung des letzteren in kleinen Portionen erwärmt. Eine Wasserstoffentwickelung findet hierbei kaum statt. Nach 2—3 Stunden wird von dem nicht gelösten Zink abfiltrirt und die Essigsäure auf dem Wasserbade durch wiederholtes Eindampfen verdrängt.

Das so erhaltene Product zersetzt man in wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff und dampft die vom Schwefelzink abfiltrirte Lösung von Essigsäure und Dichlormethylparaconsäure zur Entfernung der ersteren Säure mehrere Male ab. Der Rückstand wird aus Chloroform oder besser noch aus Wasser umkrystallisirt, woraus man die Säure leicht in reinem Zustande als warzenartig verwachsene Krystalle erhält. Ihr Schmelzpunkt liegt, wie schon vorher erwähnt, bei 142°. In Aether, Alkohol und Wasser leicht löslich, erscheint sie in der Kälte schwer löslich in Benzol und

Chloroform, und unlöslich in Ligroin. In der Wärme nimmt die Löslichkeit in genannten Lösungsmitteln zu.

Verhalten der Dichlormethylparaconsäure gegen Barythydrat.

Je 2 gr der dichlorsubstituirten Säure in sehr wenig warmem Wasser gelöst, wurden mit klarem Barytwasser stark alkalisch gemacht und in einem Wasserbad von ca. 80^0 erwärmt. Auf Zusatz des Baryumhydroxyds blieb die Flüssigkeit vollständig klar, aber schon nach einigen Minuten schied sich ein dunkelgelber Niederschlag aus, der sich nach längerem Erwärmen nicht wesentlich vermehrte.

Sobald die Flüssigkeit neutral wurde, nahm der Niederschlag eine nur schwachgelbe Färbung an, welche aber jedesmal, wenn mit Barytwasser alkalisch gemacht, wieder dunkler wurde. Nach 3—4stündigem Erwärmen erfolgte Abfiltrirung von dem Niederschlage und gründliche Auswaschung desselben mit heissem Wasser. Demnächst wurde er mit verdünnter Salzsäure zersetzt, und die dadurch in Freiheit gesetzte Säure mit Aether extrahirt. Nach längerem Stehen im Vacuum schied das ätherische Extract besonders an den oberen Gefässwänden eine in langen Nadeln krystallisirende Substanz ab, jedoch in solch geringer Menge, dass eine Analyse des Produktes nicht möglich war.

Die von dem Niederschlag abfiltrirte wässerige Lösung des Baryumsalzes der neuen Säure gab bei langsamer Abkühlung eine aus tief gelb gefärbten Krystallen bestehende Masse, welche, aus wenig Wasser umkrystallisirt, sich als sehr schwachgelb gefärbte, feine lange Nadeln abschieden.

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser wenig, in heissem dagegen ausserordentlich leicht löslich, so dass man dasselbe sehr gut aus heissem Wasser umkrystallisiren kann; beim Eindampfen jedoch findet Zersetzung statt, und die Flüssigkeit färbt sich gelblich, was übrigens auch beim längeren Stehen der Fall ist.

Aus dem Baryumsalz wird mit Salzsäure die Säure abgeschieden, wobei man ausser reiner Salzlösung auch die Mutterlaugen von den Baryumsalzkrystallen benutzen kann. Es ent-

steht dadurch ein voluminöser Niederschlag, von welchem abfiltrirt wird. Er wird mit heissem Wasser ausgewaschen und demnächst in heissem Alkohol gelöst. Hieraus resultirt sofort die reine Säure, welche in langen citronengelben Nädelchen krystallisirt. Letztere zeigen sich besonders schön, wenn man der sehr langsam erkaltenden alkoholischen Lösung einen Krystall der Säure hinzufügt.

Die Säure schmilzt bei 220° unter Kohlensäureentwickelung. Sie löst sich augenblicklich und vollständig in einer Lösung von kohlensaurem Natrium auf. Beim Erhitzen färbt sie sich tief roth. Sie ist in Aether, Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol schwer, dagegen in Lygroin und Wasser unlöslich.

Bei der Ueberführung der dichlorsubstituirten Säure in die neue Säure erzielte man 52 % der berechneten Ausbeute. Ein Versuch mit 2 gr und ein anderer mit 5,946 gr der Dichlorsäure gaben 0,453 bezw. 1,348 gr der neuen Säure d. i. 22,65 % bezw. 22,68 % der angewandten Säure.

Analysen.

I. 0,2058 gr bei 100° getrockneter Säure gaben 0,4392 gr CO^2 und 0,0960 gr H^2O, d. i. 58,20 C und 5,13 % H.

II. 0,2445 gr bei 100° getrockneter Säure gaben 0,5223 gr CO^2 und 0,1101 gr H^2O, d. i. 58,26 % C und 5,00 % H.

Chlorbestimmung.

I. 0,2130 gr bei 100° getrocknete Säure gaben 0,1615 gr AgCl = 18,76 % Cl.

II. 0,1990 gr bei 100° getrocknete Säure gaben 0,1519 gr AgCl = 18,88 % Cl.

Bei den mit Natriumamalgam ausgeführten Chlorbestimmungen wurden zwar nicht so genaue Resultate erzielt wie bei den nach der Carius'schen Methode gemachten Chlorbestimmungen des Baryum- und Calciumsalzes. Jedoch passen die erhaltenen Resultate befriedigend für die Formel: $C^9H^9O^2Cl$.

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C.	58,53	58,20	58,26
H.	4,88	5,13	5,00
Cl.	19,24	18,76	18,88

Baryumsalz.

Das Baryumsalz, dessen Darstellung und Eigenschaften schon oben beschrieben sind, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1160 gr lufttrockenes Salz verloren bei 100° — 0,0114 gr Wasser, d. i. 9,82 % entsprechend 3 Mol. H^2O; bei 140° — 0,0143, d. i. 12,32 % entsprechend 4 Mol. H^2O.

Anmerkung: Wird das Baryumsalz im Exsiccator getrocknet, so verliert es nur sehr langsam Krystallwasser und nimmt dabei eine rothe Farbe an.

II. 0,2403 gr lufttrockene Substanz verloren bei 140° 0,0290 gr Wasser, entsprechend 4 Mol. H^2O.

III. 0,1017 gr bei 140° getrocknetes Salz gaben 0,0467 gr $BaSO^4$, d. i. 26,96 % Ba.

IV 0,2059 gr bei 140° getrocknetes Salz gaben 0,1145 Ag Cl, d. i. 13,76 % Cl.

Anfänglich wurde bei den Analysen das Salz nur bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet und dabei die folgenden Resultate gewonnen:

V. 0,1966 gr Ba-Salz, lufttrocken, verloren bei 100° 0,0191 gr H_2O = 9,20 %.

VI. 0,1720 gr bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,0914 gr AgCl = 13,14 % Cl.

VII. 0,2571 gr bei 100° getrocknetes Salz gab 0,1161 gr $BaSO_4$ = 26,55 Ba.

VIII. 0,1927 gr bei 100° getrocknetes Salz gab 0,1025 gr AgCl = 13,15 % Cl.

$(C^9H^8ClO^2)^2$ Ba + 4 H^2O.

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
1.	4 H^2O	12,50	12,32 (Anal. 1.)	12,68 (Anal. 2.)
	3 H^2O	9,38	9,82	

2. $(C_9H_8ClO_2)^2$ Ba + H_2O.

Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
Ba.	26,25	26,55	
Cl.	13,60	13,14	13,15

3. **$(C^9H^8ClO^2)^2$ Ba.**

Berechnet.		Gefunden.
Ba.	27,18	26,96
Cl.	14,08	13,76

Calciumsalz.

Zwei Gramm der reinen Säure wurden in der Wärme mit kohlensaurem Calcium neutralisirt. Der überschüssige kohlensaure Kalk wurde heiss abfiltrirt. Das Filtrat schied beim Erkalten lange weisse Nadeln ab, welche getrocknet eine schwache Gelbfärbung annahmen. Das Calciumsalz ist in Wasser viel leichter löslich als das Baryumsalz. Beim Abdampfen der Salzlösung auf dem Wasserbade oder auch bei längerem Stehen derselben findet Zersetzung statt. Auf 100° erhitzt, verliert das Salz, das mit 4 Molekülen Wasser krystallisirt, 3 Moleküle, während das vierte Molekül bei 130° weggeht.

Analysen.

I. 0,2553 gr lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0295 gr Wasser, d. i. 11,55 % entsprechend 3 Mol. H^2O.

II. 0,2455 gr lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0,0360 gr Wasser, d. i. 14,66 % entsprechend 4 Mol. H^2O.

III. 0,1702 gr bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,0534 gr $CaSO^4$, d. i. 9,22 % Ca.

IV. 0,1855 gr bei 100° getrocknetes Salz gab 0,1245 gr AgCl, d. i. 16,60 % Cl.

V. 0,2455 gr lufttrockenes Ca-Salz gaben 0,0680 $CaSO^4$ = 9,54 % Ca.

VI. 0,2084 gr lufttrockenes Salz gaben 0,1232 gr AgCl, d. i. 14,62 % Cl.

$$(C^9H^8O^2Cl)^2\ Ca + 4\ H^2O.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Ca	9,82	9,54 (Anal. V.)
Cl	14,82	14,62 (Anal. VI.)
H^2O	15,03	14,66 (Anal. II.)

$$(C^9H^8O^2Cl)^2\ Ca + H^2O.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Ca	9,41	9,22 (Anal. III.)
Cl	16,70	16,60 (Anal. IV.)
H^2O	11,27	11,55 (Anal. I.)

Es schien nicht uninteressant, zu versuchen, ob die Säure $C_9H_9ClO_2$ beim längeren Kochen mit Barytwasser nicht verändert werde. Frisch bereitete Säure wurde mit klarer gesättigter Barythydratlösung mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das

Reaktionsproduct mit Salzsäure zersetzt, gab wieder die characteristischen citrongelben Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 220° zeigten.

Die Menge der so erhaltenen Säure kam der angewandten Menge ungefähr gleich, so dass der Schluss berechtigt erscheint, dass die Säure $C_9H_9O_2Cl$ durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser nicht verändert wird.

Der Mechanismus der Einwirkung des Barythydrates auf die Dichlormethylparaconsäure lässt sich nicht erkennen. Es ist kaum möglich, sich ein deutliches Bild von der Condensation zweier Moleküle Dichlormethylparaconsäure zu einer Säure $C^9H^9O^2Cl$ zu verschaffen, ohne sehr gewagte Atomverschiebungen vorzunehmen. Mit Benutzung empirischer Formeln verläuft der Process:

$$2\ C^6H^6O^4Cl^2 = C^9H^9O^2Cl + 3\ HCl + 3\ CO^2$$

Es lag die Hoffnung nahe, vielleicht durch Eliminirung des einen Cl-Atoms zu einer Säure zu gelangen, deren Studium auch die Constitution der gechlorten Säure klar zu legen vermochte. Die in dieser Richtung angestellten Versuche mögen in Folgendem beschrieben werden.

Chlorfreier Körper.

Je 1 gr $C^9H^9ClO^2$ wurde in kaltem Wasser suspendirt und mit Natriumamalgam reducirt, indem man während der Reduction mit Eis abkühlte und mit verdünnter Schwefelsäure ab und zu die gebildete Natronlauge abstumpfte, so dass die Flüssigkeit immer nur schwach alkalisch blieb. Nach ungefähr 9 Stunden wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure stark angesäuert, wodurch eine milchweisse Flüssigkeit entstand, in welcher sehr bald lange weisse Krystalle anschossen. Diese wurden abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr zeigte.

Auf diese Weise erhält man nahezu quantitative Ausbeute. Kühlt man während der Reduktion nicht gehörig ab, so scheidet sich die Säure beim Ansäuern als Oel ab, welches aber ziemlich rasch erstarrt, wenn ein Krystall der Säure zugesetzt wird. Die

Reduktion geht auch recht glatt bei Anwendung von Zink und Eisessig. Ein Versuch ergab, dass die neue Säure kein Chlor mehr enthielt.

Die neue Säure hat einen verbranntem Gummi ähnlichen Geruch; dieselbe zersetzt sich schon beim Erhitzen unter 100°. Beim Stehen an der Luft nimmt sie klebrige Consistenz an; sie wird schliesslich flüssig und zeigt dann eine schwache Gelbfärbung. Ueber Schwefelsäure wird sie jedoch wieder fest. Frisch dargestellte, im Vacuum getrocknete Säure zeigt den konstanten Schmelzpunkt von 36—37°. Beim längeren Verweilen im Vacuum zeigt die Säure ein höchst eigenthümliches Verhalten.

Frisch bereitete reine Säure löst sich vollständig in wasserfreiem Aether auf; hat dieselbe aber einige Zeit im Vacuum gestanden, so ist sie unter Gewichtszunahme in eine Säure übergegangen, welche in Aether nicht mehr löslich erscheint.

Zur Veranschaulichung des Vorstehenden will ich hier einige Zahlen anführen, welche nach dem Stehen der Säure im Vacuum erhalten wurden:

Platintiegel + Säure	12,2488
„ leer	12,0161
Substanz =	0,2327
Nach 24 Stunden	12,2506
„ weiteren 48 Stunden	12,2509
„ „ 36 „	12,2552
„ „ 24 „	12,2559
„ „ 48 „	12,2552
„ „ 72 „	12,2555
„ „ 72 „	12,2558
„ „ 72 „	12,2558
„ „ 72 „	12,2560

Wenn diese Gewichtszunahme nicht einer sehr grossen Hygroskopicität der neuen Säure zugeschrieben werden soll, so erübrigt nur, eine durch den im Evacuirexsiccator immer noch vorhandenen Sauerstoff bedingte Oxydation anzunehmen. 0,2327 gr Substanz nehmen 0,0072 gr zu, was einer Sauerstoffzunahme von 3,09 % entspricht. Es war mir aus dem angeführten Grunde

nicht möglich, für die Analysen konstantes Gewicht zu bekommen. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen entsprechen dem auch vollkommen.

I. 0,2037 gr im Vacuum getrockneter Säure gaben
0,1380 gr CO_2 = 67,79 % C.
0,0154 gr H_2O = 7,58 % H.
II. 0,2168 gr ditto gaben
0,1482 gr CO^2 = 68,55 % C.
0,0170 gr H_2O = 7,89 % H.
III. 0,1863 gr ditto gaben
0,1280 gr CO_2 = 68,72 % C.
0,0149 gr H_2O = 7,99 % H.
IV. 0,1995 gr ditto gaben
0,1327 gr CO_2 = 67,44 % C.
0,0151 gr H_2O = 7,71 % H.
V. 0,2843 gr ditto gaben
0,1927 gr CO_2 = 67,81 % C.
0,0214 gr H_2O = 7,53 % H.
VI. 0,1995 gr ditto gaben
0,1371 gr CO_2 = 68,74 % C.
0,0159 gr H_2O = 8,00 % H.

Da die Säure sich so schnell veränderte, wurde bei den zu den folgenden Analysen benutzten Substanzen die Abscheidung und das Trocknen der Säure möglichst rasch ausgeführt.

Es wurde eine besondere Portion aus ziemlich concentrirter Lösung des Natriumsalzes mit Schwefelsäure freigemacht; direct zu der milchweissen Flüssigkeit ein Krystall der Säure gegeben und geschüttelt, bis die krystallinische Verbindung sich theilweise abgeschieden hatte. Diese wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und ins Vacuum über reine Schwefelsäure gestellt. Nachdem die Säure eine Stunde lang im Vacuum gestanden, wurde sie analysirt. Zwei Analysen von der auf diese Weise bereiteten Substanz gaben:

VII. 0,2245 gr im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0,5783 CO_2 = 70,25 % C und 0,1595 H_2O = 7,89 %.

VIII. 0,2158 gr Substanz gab
0,5558 gr CO_2 = 70,24 % C und
0,1530 gr H_2O = 7,87 % H.

Diese beiden Analysen passen am besten für die Formel:

$$C_9H_{12}O_2$$

Berechnet.	Gefunden.	
C. — 71,05	70,25	70,24
H. — 7,89	7,89	7,87

Characteristisch ist das vorher schon kurz erwähte Verhalten der Säure gegen Aether vor dem Aufbewahren im Vacuum und nach demselben.

Eine frisch dargestellte Menge der chlorfreien Säure wurde in Aether gelöst und dieser im Vacuum abgedunstet, wobei man eine syrupdicke Flüssigkeit erhielt, welche aber bei Eintragung eines kleinen Krystallsplitters sofort fest wurde. Die Säure ist ſetzt so gut wie unlöslich in Aether. Dasselbe Verhalten zeigte die Säure gegen Schwefelkohlenstoff. Vor dem Stehen im Vacuum ist sie leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, während sie nachher darin unlöslich, dagegen in Alkohol löslich erscheint.

Wenn schon im Vacuum die Säure so leicht verändert wird so erweist sie sich noch unbeständiger an der Luft. Schon nach einer Stunde wird schön krystallisirte Säure gelb und klebrig und nach einigen Stunden vollständig flüssig.

Ebensowenig wie die Säure selbst, konnten auch die Salze nfolge ihrer Unbeständigkeit in zur Analyse geeignetem Zustand erhalten werden.

Zur Darstellung des Ba-Salzes wurden 2 gr der chlorfreien Säure mit Barytwasser in der Kälte neutralisirt. Nachdem der Barytüberschuss durch Kohlensäure entfernt war, versetzte man das Filtrat mit dem gleichen Volumen Alkohol, wodurch eine milchige Trübung entstand. Aus dieser Flüssigkeit schieden sich beim Stehen schöne, grosse, farblose Krystalle ab, deren Untersuchung ergab, dass sie aus essigsaurem Baryum bestanden.

Es war also auf diese Weise schon durch kaltes Barytwasser eine tiefgreifende Zersetzung der Säure bewirkt worden.

Silbersalz.

2 gr frisch bereiteter Säure wurden mit verdünntem Ammoniak genau neutralisirt. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber schied sich ein dicker, weisser Krystallbrei ab, der mit Wasser gut gewaschen, im Vacuum getrocknet wurde.

Analysen.

I. 0,2065 gr getrocknetes Salz gaben 0,0833 Ag
II. 0,1988 gr » » » 0,0802 Ag.

Berechnet.		Gefunden.	
für $C^9H^{11}O^2$ Ag		I.	II.
Ag	41,70 %	40,33	40,34

Auch hier sprechen die Analysenresultate dafür, dass das Silbersalz in nicht ganz reinem Zustande vorlag.

Schlussbemerkung.

Der Wunsch, durch Reduktion der Trichlormethylparaconsäure zur nicht halogenisirten Paraconsäure zu gelangen, war nicht in Erfüllung gegangen. Man erhält mit nascirendem Wasserstoff die Dichlormethylparaconsäure, welche mit Barythydrat unter Condensation zweier Moleküle in eine Säure $C^9 H^9 Cl O^2$ übergeht, über deren Constitution vorläufig nichts mitgetheilt werden kann. Diese Säure gibt mit nascentem Wasserstoff das Chloratom ab, und es entsteht ein saurer Körper, dem aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel $C^9 H^{12} O^2$ zukommt.

Jedoch ist dieses Product so unbeständig, dass wohl kaum daran gedacht werden kann, seine Constitution mit Sicherheit festzustellen.

Lebenslauf.

Ich, Harry C. Myers, bin geboren am 28. August 1864 zu Findlay, Ohio, in den Vereinigten Staaten, als Sohn des Fabrikanten Daniel Myers. Meinen ersten Unterricht empfing ich durch Privatlehrer und später auf der „High School“ in Cleveland, Ohio, woselbst ich bis zu meinem 18. Lebensjahr verblieb.

Hierauf besuchte ich die „Case School of Applied Science“ in Cleveland zwei Jahre lang. Von dort wandte ich mich nach Philadelphia, woselbst ich zwei Semester an der „University of Pennsylvania“ und „Philadelphia College of Pharmacy“ Naturwissenschaften studirte. Nach einer zweijährigen Thätigkeit in chemischen Fabriken meines Vaters begab ich mich zur weiteren Ausbildung, vor allem in den Naturwissenschaften, nach Deutschland, und zwar zunächst nach Göttingen, woselbst ich zwei Semester studirte. Zur Beendigung meiner Studien wählte ich die Universität Strassburg, an der ich sechs Semester naturwissenschaftlichen Studien oblag. In Göttingen hörte ich Vorlesungen bei den Herren Prof. Victor Meyer, Riecke und Buchka, in Strassburg bei den Herren Prof. Fittig, Kohlrausch, Bücking, Benecke und Graf zu Solms-Laubach.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, genannten Herren meinen bleibenden Dank auszusprechen.